

JP2003342358A

2003-12-3

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2003-342358(P2003-342358 A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003-342358(P2003-342358A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年12月3日(2003. 12. 3)	Heisei 15*December 3 days (2003.12.3)

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年12月3日(2003. 12. 3)	Heisei 15*December 3 days (2003.12.3)

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
改質ポリエチレンテレフタレートの製造方法	MANUFACTURING METHOD OF IMPROVEMENT POLYETHYLENE TEREPHTHALATE
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
C08G 63/88	C08G 63/88
【FI】	【FI】
C08G 63/88	C08G 63/88
【請求項の数】	【Number of Claims】
5	5
【出願形態】	【Form of Application】
OL	OL
【全頁数】	【Number of Pages in Document】
6	6
【テーマコード(参考)】	【Theme Code (For Reference)】
4J029	4J029
【Fターム(参考)】	【F Term (For Reference)】
4J029 AA03 AB07 AC01 AC02 AD10 AE01 KH03 KH08	4J029 AA03 AB07 AC01 AC02 AD10 AE01 KH03 KH08

Filing

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested

(21)【出願番号】
特願2002-150366(P2002-150366)

(21) [Application Number]
Japan Patent Application 2002- 150366(P2002- 150366)

(22)【出願日】
平成14年5月24日(2002. 5. 24)

(22) [Application Date]
Heisei 14*May 24*(2002.5.24)

Parties**Applicants**

(71)【出願人】
【識別番号】
000005887
【氏名又は名称】
三井化学株式会社
【住所又は居所】
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) [Applicant]
[Identification Number]
000005887
[Name]
MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037)
[Address]
Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

Inventors

(72)【発明者】
【氏名】
間明田 隆裕
【住所又は居所】
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学
株式会社

(72) [Inventor]
[Name]
Mamyoda Takahiro
[Address]
Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6- 1- 2
Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

(72)【発明者】
【氏名】
鈴木 智博
【住所又は居所】
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学
株式会社

(72) [Inventor]
[Name]
Suzuki Tomohiro
[Address]
Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6- 1- 2
Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

(72)【発明者】
【氏名】
平岡 章二
【住所又は居所】
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学
株式会社

(72) [Inventor]
[Name]
Hiraoka Shoji
[Address]
Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6- 1- 2
Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

Abstract

(57)【要約】
【課題】
ボトルなどの中空成形容器を効率良く製造する
ことができるような適切な結晶化速度を提供す

(57) [Abstract]
[Problems to be Solved by the Invention]
Offer appropriate kind of crystallization rate which can
produce bottle or other hollow molding vessel efficiently

ること

【解決手段】

ポリエチレンテレフタレートのペレットを移送する際に、ペレット移送管内の移送気体とペレットの流量比を変えることによって結晶化速度を制御することにより、ボトルなどの中空成形容器を選択するのに好適な結晶化速度を有する改質ポリエチレンテレフタレートとする。

ポリエチレンテレフタレートのペレットに衝撃を加えた後、さらに、ペレット移送管内の移送気体とペレットの流量比を変えることで結晶化速度を制御することにより、ボトルなどの中空成形容器を選択するのに必要な結晶化速度を得る。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペレット移送配管内の移送気体の流速及び/又は移送気体とペレットの流量比を変えることを特徴とするポリエチレンテレフタレートの結晶化速度の制御方法。

【請求項 2】

ペレット移送配管内でペレットに衝撃を付与し、さらにペレット移送配管内の移送気体の流速及び/又は移送気体とペレットの流量比を変えることを特徴とするポリエチレンテレフタレートの結晶化速度の制御方法。

【請求項 3】

ペレット移送配管内の移送気体の流速及び/又は移送気体とペレットの流量比の変更幅が10%以上である請求項1乃至2に記載の方法。

【請求項 4】

ポリエチレンテレフタレート成形品の180 deg Cにおける半結晶化時間 $t_{1/2}$ (秒)が下記の式を満足する請求項1乃至2に記載の方法。

$$30 \leq t_{1/2} \leq 100$$

【請求項 5】

ポリエチレンテレフタレート成形品の昇温時の結晶化温度 T_{cc} (deg C)が下記の式を満足する請

produce bottle or other hollow molding vessel efficiently

[Means to Solve the Problems]

When transporting pellet of polyethylene terephthalate , transferring/changing air transporting body inside pellet transfer tube and flow ratio of pellet are changed, it makes improvement polyethylene terephthalate which possesses preferred crystallization rate in order to select bottle or other hollow molding vessel by controlling crystallization rate with .

After adding impact to pellet of polyethylene terephthalate , crystallization rate which is necessary in order to select bottle or other hollow molding vessel furthermore, by controlling the crystallization rate by transferring/changing air transporting body inside pellet transfer tube and the fact that flow ratio of pellet is changed, is obtained.

[Claim(s)]

[Claim 1]

control method . of crystallization rate of polyethylene terephthalate which changes flow rate and/or transferring/changing air transporting body of transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and and flow ratio of pellet makes feature

[Claim 2]

control method . of crystallization rate of polyethylene terephthalate where it grants impact to the pellet inside pellet transport pipe , furthermore changes flow rate and/or transferring/changing air transporting body of transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and and flow ratio of pellet makes feature

[Claim 3]

method . which is stated in claim 1 to 2 where flow rate and/or transferring/changing air transporting body of transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and modification width of flow ratio of the pellet are 10% or more

[Claim 4]

method . which is stated in Claim 1 or 2 to which half crystallization time $t_{1/2}$ (seconds) in 180 deg C of polyethylene terephthalate molded article satisfies below-mentioned formula

$$30 \leq t_{1/2} \leq 100$$

[Claim 5]

method . which is stated in Claim 1 or 2 to which crystallization temperature T_{cc} (deg C) at the time of

求項1乃至2に記載の方法。

$$132 \leq T_{cc} \leq 160$$

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、飲料用の中空成形容器などの形成素材として好適な、改質ポリエチレンテレフタレートの製造方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】

近年、炭酸飲料、ジュース、天然水、酒、各種飲用茶、食用油、液体調味料などの液体を充填する容器の素材として、種々のプラスチック素材が用いられている。

中でもポリエチレンテレフタレート(PET)は、成形時の透明性、ガスバリア性、耐熱性および機械的強度に優れているため、飲料用の中空成形容器などの形成素材として多用されている。

【0003】

このような中空成形容器へは、加熱滅菌処理された飲料などが高温の状態で充填されることが多い。

このときに高温の充填物によって中空成形容器が白濁したり、収縮、膨張するなどの変形を起こしたり、変形により自立性を損なうなどの問題を生じないよう、中空成形容器には充分な耐熱性が要求される。

【0004】

また、液体飲料用の中空成形容器を形成するプラスチック素材は、耐熱性とともに透明性を兼ね備えることが強く要求される。

またさらに、中空成形容器の製造にあたっては、高速で製造することが望まれており、生産性良く製造することのできるプラスチック素材が求められている。

高速で中空成形容器を製造するために、プラスチック素材には加熱結晶化速度が高く、結晶化速度などの品質のバラツキが少ないものが求められている。

temperature rise of polyethylene terephthalate molded article satisfies below-mentioned formula

$$132 \leq T_{cc} \leq 160$$

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention is something regarding manufacturing method of preferred , improvement polyethylene terephthalate as hollow molding vessel or other formative material for beverage .

[0002]

[Prior Art]

various plastic material is used recently, carbonated beverage , juice , natural water , sake , various drinking tea , edible oil , liquid flavoring or other liquid as material of vessel which is filled.

polyethylene terephthalate (PET), because it is superior transparency , gas barrier property , heat resistance when forming and in the mechanical strength , is used even among them as hollow molding vessel or other formative material for beverage .

[0003]

To this kind of hollow molding vessel , thermal sterilization beverage etc which was treated isfilled with state of high temperature is many.

This time hollow molding vessel clouding does with packing of high temperature , as notcaused or other problem where or other deformation which shrinkage and extension is donehappens, impairs independence with deformation, satisfactory heat resistance is required to hollow molding vessel .

[0004]

In addition, plastic material which forms hollow molding vessel for liquid beverage with the heat resistance holds transparency , it is strongly required .

In addition produces with high speed furthermore, at time of theproduction of hollow molding vessel , to be desired, plastic material which the productivity well can produce is sought.

In order to produce hollow molding vessel with high speed , thermal crystallization velocity is high in the plastic material , those where variation of crystallization rate or other quality is little are sought.

【0005】

すなわち、結晶化速度が高すぎると好適な成形条件幅が狭くなったり、原料プラスチックの品質のバラツキが多いと成形体製造時の歩留りが低くなる。

したがって、上記のような中空成形体の製造に用いられるプラスチック素材は、成形効率、成形条件などに合った結晶化速度を有しかつ品質が一定であることが望ましい。

そのため、ポリエチレンテレフタレートの結晶化速度を調整する方法が必要である。

【0006】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、成形効率、成形条件などに合った結晶化速度を有し、かつ透明性に優れた成形体を得られる改質ポリエチレンテレフタレートの製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【本発明の概要】

本発明に係る改質ポリエチレンテレフタレートの製造方法は、ポリエチレンテレフタレートの結晶化速度を制御する方法であって、ペレット移送配管内の移送気体の流速及び/又は移送気体とペレットの流量比を変えることによって結晶化速度を制御するものである。

【0008】

このときのペレット移送配管は通常のものでもよいが、ペレットに衝撃を付与する方法と併用すると、結晶化速度を速めた上に結晶化速度を制御できるため好ましい。

ペレットに衝撃を付与する方法として、移送配管の内面に凹凸を設ける方法、衝突面にペレットを衝突させる方法などが挙げられる。

【0009】

また、本発明で用いられる改質ポリエチレンテレフタレートは、溶融状態での重縮合に加えて、ポリエチレンテレフタレートの結晶化温度より高く融点より低い温度で、ポリエチレンテレフタレートが固体の状態で重合したもの(固相重合したもの)であることが好ましい。

【0005】

When namely, crystallization rate is too high, when preferred molding condition width becomes narrow, variation of quality of starting material plastic is many, yield rate at time of molded article manufacture becomes low.

Therefore, as description above as for plastic material which is used for the production of hollow molded article , crystallization rate which is agreeable to molding efficiency , molding condition etc possessing and quality are fixed, it is desirable .

Because of that, method which adjusts crystallization rate of polyethylene terephthalate is unnecessary.

【0006】

【Objective】

As for this invention, as description above considering to Prior Art , being something which it is possible, it possesses crystallization rate which is agreeable to molding efficiency , molding condition etc, manufacturing method of improvement polyethylene terephthalate which molded article which at same time is superior in transparency is acquired it is offered it designates as objective .

【0007】

【this invention の gist 】

manufacturing method of improvement polyethylene terephthalate which relates to this invention , with method which controls crystallization rate of polyethylene terephthalate , changes flow rate and/or transferring/changing air transporting body of transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and flow ratio of pellet , it is something which controls crystallization rate with .

【0008】

pellet transport pipe of this time is good even with conventional ones, but when it jointly uses with method which grants impact to pellet , after hastening crystallization rate , because crystallization rate can be controlled, it is desirable.

Method of providing unevenness in interior surface of transport pipe as the method which grants impact to pellet . You can list method etc which pellet collides to impacted surface .

【0009】

In addition, improvement polyethylene terephthalate which is used with this invention with molten state to be higher than crystallization temperature of polyethylene terephthalate with temperature which is lower than melting point , is thing (solid phase polymerization those which are done.) which polyethylene terephthalate polymerized with state of solid in

の)であることが好ましい。

この改質ポリエチレンテレフタレートは、固相重合後に衝撃を付与したものでもよく、衝撲を付与した後に固相重合を行ったものでもよい。

【0010】

このようなポリエチレンテレフタレートを成形して得た中空成形品は、例えば示差走査熱量計にて測定した 180 deg C における半結晶化時間が 30~100 秒となる。

また、このような中空成形品は、示差走査熱量計にて測定した昇温時の結晶化温度が 132~160 deg C となる。

【0011】

以下、本発明に係る改質ポリエチレンテレフタレートについて具体的に説明する。

改質ポリエチレンテレフタレート

本発明の改質ポリエチレンテレフタレートは、従来公知の方法により得られるポリエチレンテレフタレートのペレットを移送する際に、ペレット移送配管内の移送気体の流速及び/又は移送気体とペレットの流量比を変えることによって結晶化速度を制御して得られるものである。

【0012】

移送気体の流速を変える方法として、移送配管を流れる気体の流量を変える方法、部分的に移送配管の内径を変える方法が挙げられる。

移送配管を流れる気体の流量を変える方法として、移送配管全体の流量を変える方法、図 1 のように移送配管の途中に移送気体の導入口及び抜出口を設け、導入口から抜出口の間の流速を部分的に上げる方法が挙げられる。

【0013】

移送気体の流速を部分的に変える場合、任意の箇所で流速を変えてよいが、後に述べるペレットに衝撃を与える箇所で行うと効果が増大するため好ましい。

また、結晶化速度制御の目的で移送気体の流速を変える場合、変更前と変更後の差が 10% 以上あることが好ましい。

addition to condensation polymerization , it is desirable .

This improvement polyethylene terephthalate may be something which grants impact after solid phase polymerization , after granting impact , to be something which did the solid phase polymerization is possible.

【0010】

As for hollow molded article which forming, acquires this kind of polyethylene terephthalate , half crystallization time in 180 deg C which were measured with for example differential scanning calorimeter becomes 30 - 100 second .

In addition, as for this kind of hollow molded article , crystallization temperature at time of the temperature rise which was measured with differential scanning calorimeter becomes 132 - 160 deg C .

【0011】

You explain concretely below, concerning improvement polyethylene terephthalate which relates to this invention .

Improvement polyethylene terephthalate

Improvement polyethylene terephthalate of this invention when transporting pellet of the polyethylene terephthalate which is acquired by method of prior public knowledge , changes flow rate and/or transferring/changing air transporting body of transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and flow ratio of pellet , controlling the crystallization rate with , it is something which is acquired.

【0012】

As method which changes flow rate of transferring/changing air transporting body, transport pipe method of changing flow of vapor which flows. You can list method which changes internal diameter of partially transport pipe .

Method of changing flow of transport pipe entirely transport pipe as method which changes flow of vapor which flows. Like Figure 1 inlet and outlet of transferring/changing air transporting body are provided on middle of transport pipe , partially islifted method which can list flow rate between outlet from the inlet .

【0013】

When partially it changes flow rate of transferring/changing air transporting body, it is possible to change flow rate with site of option ,but when it does with site which gives impact to pellet which is expressed afterwards because effect increases, it isdesirable.

In addition, when flow rate of transferring/changing air transporting body ischanged with objective of crystallization rate control, difference before modifyingand after modifying

上あることが好ましい。

変更前と変更後の差が 10%未満の場合には、結晶化速度の変化が明確でない場合がある。

[0014]

ペレットを移送するときの流速は 3~100m/秒であることが好ましく、5~50m/秒であることが特に好ましい。

流速が遅すぎるとペレットが移送できなくなり、流速が速すぎると微粉や延伸された紐状ポリマーが増加するため好ましくない。

[0015]

ペレット移送配管内の移送気体とペレットの流量比を変える方法として、移送気体の流量を変える方法と、ペレットの流量を変える方法が挙げられる。

結晶化速度制御の目的でペレット移送配管内の移送気体とペレットの流量比を変える場合、変更前と変更後の差が 10%以上あることが好ましい。

変更前と変更後の差が 10%未満の場合には、結晶化速度の変化が明確でない場合がある。

[0016]

また、ペレット移送配管内の移送気体とペレットの重量比(S/G)は 0.2~30 であることが好ましく、0.3~20 であることが特に好ましい。

S/G が低すぎるとペレットの移送効率が悪くなり、S/G が高すぎるとペレット移送配管での圧力損失が高くなりペレットの流れが悪くなることが懸念されるため好ましくない。

[0017]

ペレット移送配管内の移送気体とペレットの流量比を変えることにより結晶化速度が制御できる理由は次の通りと考えている。

通常、ペレット移送配管内を流れるペレットの数は多いため、特に次に述べるペレットに衝撃を与える方法では、全てのペレットに衝撃が与えられるわけではない。

ペレット移送配管内の移送気体とペレットの流量比を変えることにより衝撃を与えられるペレッ

is 10% or more , it is desirable .

When difference before modifying and after modifying is under 10%,there are times when change of crystallization rate is not clear.

[0014]

When transporting pellet , flow rate is 3 - 100 m/sec , it isdesirable , they are 5 - 50 m/sec , especially it is desirable.

When flow rate is too slow, when it cannot transport pellet andbecomes, flow rate passes speed, because minute be mixed up and the strand polymer which is drawn increase, it is not desirable.

[0015]

You can list method which changes flow of thetransferring/changing air transporting body as transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and method which changes flow ratio of the pellet , and method which changes flow of pellet .

When transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and the flow ratio of pellet is changed with objective of crystallization rate control,difference before modifying and after modifying is 10% or more , it isdesirable .

When difference before modifying and after modifying is under 10%,there are times when change of crystallization rate is not clear.

[0016]

In addition, transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and weight ratio (S/G) of pellet are 0.2 - 30, it is desirable , 0.3 -20 is, especially it is desirable .

When S/G is too low, because transport efficiency of pellet becomes bad either, when S/G is too high, loss of pressure with the pellet transport pipe to be high or flow of pellet bad and feels concern it is not desirable.

[0017]

Reason which can control crystallization rate with transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and changing flow ratio of pellet thinksas follows.

Usually, with method which gives impact to pellet whichbecause as for quantity of pellet which flows it is many,especially expresses inside pellet transport pipe next, it is not case that itcan give to all pellet impact .

Ratio of pellet which can give impact with thetransferring/changing air transporting body inside pellet

トの割合が変化し、全体の結晶化速度が変化すると考えられる。

【0018】

通常のペレット移送配管でも、ペレット移送配管内の移送気体の流速及び/又は移送気体とペレットの流量比を変えることによる効果は得られるが、ペレットに衝撃を付与する方法と併用すると、結晶化速度を速めた上に結晶化速度を制御できるため好ましい。

【0019】

ポリエチレンテレフタレートのペレットに衝撃を付与する方法として、ペレット移送配管の内壁に凹凸部を設ける方法、ペレット移送配管の距離および/または曲がりの数を増加する方法、ペレット移送配管途中でペレットを平面に衝突させる方法が挙げられる。

【0020】

ペレット移送配管の内壁に凹凸部を設ける方法として、配管の一部をナーリングパイプ(日本アルミ社製)やエコフローパイプ(特殊鋼管社製)などの凹凸を有する配管とする方法、配管を事前にサンドブラスト処理等をして凹凸を持たせる方法が挙げられる。

凹凸を有する配管の設置場所は直管部、曲がり部分のいずれでもよいが、曲がり部分に設置した場合には、ペレットが壁面に衝突する効果と、壁面の凹凸に接触する効果の両方が得られるため好ましい。

直角に曲がったエルボ部であると衝突の強度が最大となるため特に好ましい。

【0021】

ペレット移送配管の距離および/または曲がりの数を増加する方法として、図2のように配管の一部にコイル状にした配管を設ける方法、図3のように配管のうちの直管部を回り道させることにより配管の長さおよび/または曲がりの数を変える方法が挙げられる。

【0022】

ペレット移送配管途中でペレットを平面に衝突させる方法として、図4のようにペレット移送配管の途中に平面を有する容器を設置する方法、図5のように配管内部に衝突板を設ける方法が挙げられる。

transport pipe and changing the flow ratio of pellet changes, it is thought that crystallization rate of entirety changes.

[0018]

Effect is acquired by flow rate and/or transferring/changing air transporting body of transferring/changing air transporting body inside pellet transport pipe and fact that flow ratio of pellet is changed even with conventional pellet transport pipe, but when it jointly uses with method which grants impact to pellet, after hastening crystallization rate, because crystallization rate can be controlled, it is desirable.

[0019]

Method of providing relief part in inner wall of pellet transport pipe as the method which grants impact to pellet of polyethylene terephthalate. Quantity of distance and/or bending of pellet transport pipe method of increasing, method which collides to plane can list pellet transport pipe midway.

[0020]

As method which provides relief part in inner wall of pellet transport pipe, portion of pipe knurling pipe (Nippon Aluminum Co. Ltd. (DB 69-055-5693) supplied) and method of making pipe which possesses eco flow pipe (specialty steel tube supplied) or other unevenness. pipe doing sandblasting etc in advance, you can list method which can give unevenness.

installation site of pipe which possesses unevenness is good with whichever of straight pipe part, bent part amount, but when it installs in bent part amount, because effect to which pellet collides to wall surface and the effect which contacts unevenness of wall surface both is acquired it is desirable.

When it is a elbow section which bends in right angle because strength of collision becomes maximum, especially it is desirable.

[0021]

Quantity of distance and/or bending of pellet transport pipe as method which increases, like Figure 2 method of providing pipe which in portion of the pipe is made coil. Like Figure 3 method which changes quantity of length and/or bending of the pipe by detouring can list straight pipe part among pipe.

[0022]

pellet as method which collides to plane pellet transport pipe midway, like Figure 4 method of installing vessel which possesses plane on middle of pellet transport pipe. Like Figure 5 you can list method which provides strike plate in the pipe interior.

【0023】

また、本発明で用いられる改質ポリエチレンテレフタレートは、溶融状態での重縮合に加えて、ポリエチレンテレフタレートの結晶化温度より高く融点より低い温度で、ポリエチレンテレフタレートが固体の状態で重合したもの(固相重合したもの)であることが好ましい。

この改質ポリエチレンテレフタレートは、固相重合後に衝撃を付与したものでもよく、衝撃を付与した後に固相重合を行ったものでもよい。

【0024】

この改質ポリエチレンテレフタレートは、ボトルなどの中空成形容器を効率よく製造することができるよう適切な結晶化速度を有している。

具体的には、成形品の 180 deg C における半結晶化時間($t_{1/2}$)が 30~100 秒、好ましくは 40~100 秒である。

また、成形品の昇温時の結晶化温度(T_{cc})が 132~160 deg C、好ましくは 140~155 deg C である。

【0025】

次に本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートについて説明する。

ポリエチレンテレフタレート

本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル誘導体(たとえば低級アルキルエステル、フェニルエステルなど)から導かれる単位と、エチレングリコールまたはそのエステル誘導体(たとえばモノカルボン酸エステルエチレンオキサイドなど)から導かれる単位とから形成されている。

【0026】

このポリエチレンテレフタレートは、必要に応じてテレフタル酸以外のジカルボン酸類から導かれる単位および/またはジオール類から導かれる単位を 20 モル%以下の量で含有していてよい。

このようなテレフタル酸以外のジカルボン酸類として具体的には、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などが挙げられる。

これらのジカルボン酸類から導かれる単位は 1 種または 2 種以上含まれていてもよく、エステル

【0023】

In addition, improvement polyethylene terephthalate which is used with this invention with molten state to be higher than crystallization temperature of polyethylene terephthalate with temperature which is lower than melting point, is thing (solid phase polymerization those which are done.) which polyethylene terephthalate polymerized with state of solid in addition to condensation polymerization, it is desirable.

This improvement polyethylene terephthalate may be something which grants impact after solid phase polymerization, after granting impact, to be something which did the solid phase polymerization is possible.

【0024】

As for this improvement polyethylene terephthalate, it has possessed appropriate kindof crystallization rate which can produce bottle or other hollow molding vessel efficiently.

Concrete, half crystallization time ($t_{1/2}$) in 180 deg C of molded article is 30 - 100 second, preferably 40~100second.

In addition, crystallization temperature (T_{cc}) at time of temperature rise of molded article is 132- 160 deg C, preferably 140~155 deg C.

【0025】

You explain concerning polyethylene terephthalate which is used next with this invention.

polyethylene terephthalate

polyethylene terephthalate which is used with this invention, terephthalic acid or unit and the ethyleneglycol which are led from ester derivative (Such as for example lower alkyl ester, phenyl ester) or is formed from unit which is led from ester derivative (Such as for example mono carboxylic acid ester ethylene oxide).

【0026】

This polyethylene terephthalate may contain unit which is led from unit and/or diols which isled from dicarboxylic acids other than according to need terephthalic acid at quantity of 20 mole % or less.

Concretely, you can list phthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, biphenyl dicarboxylic acid, diphenoxyl ethane dicarboxylic acid etc as dicarboxylic acids other than thiskind of terephthalic acid.

unit which is led from these dicarboxylic acids may be included one, two or more kinds, touse is possible as ester

誘導体として用いてもよい。

【0027】

また、エチレングリコール以外のジオール類として具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族類;シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール類;ビスフェノール類;ハイドロキノンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

これらのジオール酸類から導かれる単位は1種または2種以上含まれていてもよく、エステル誘導体として用いてもよい。

【0028】

また、本発明で用いられるポリエチレンテレフタートは、必要に応じて、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエтан、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペントエリスリトールなどの多官能化合物から導かれる単位を、少量例えばジカルボン酸成分 100 モル%に対して 2 モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0029】

このようなポリエチレンテレフタート中のジエチレングリコール(DEG)単位の割合は、ポリエチレンテレフタート中、通常 0.5~2.0 重量%、好ましくは 0.8~1.6 重量%である。

DEG 単位の含有割合が 0.5 重量%以上であると、成形後のボトル胴部の透明性が良好となる傾向がある。

また、2.0 重量%以下であると、耐熱性、結晶化促進効果が良好である。

【0030】

ポリエチレンテレフタート中の DEG 単位の割合を上記範囲に調整する方法としては、ジエチレングリコールを重合原料として使用する方法の他、反応条件、添加剤を適宜選択することによって主原料であるエチレングリコールから副生するジエチレングリコールの副生量を調整する方法が挙げられる。

DEG の生成を抑制する添加剤としては、塩基性化合物、例えばトリエチルアミンなどの 3 級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウムなどの 4 級アンモニウム塩、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物が挙げられる。

derivative.

【0027】

In addition, concretely, diethylene glycol , triethylene glycol , tetraethylene glycol , trimethylene glycol , propylene glycol , butanediol , pentanediol , neopentyl glycol , hexamethylene glycol , dodecamethylene glycol , polyethylene glycol or other aliphatic ; you can list cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic diols ;bisphenols ;hydroquinone or other aromatic diols etc as the diols other than ethyleneglycol .

unit which is led from these diol acid may be included one, two or more kinds , touse is possible as ester derivative .

【0028】

In addition, polyethylene terephthalate which is used with this invention may include at the quantity of 2 mole % or less unit which is led from according to need , trimesic acid , pyromellitic acid , trimethylol ethane , trimethylolpropane , trimethylol methane , pentaerythritol or other polyfunctional compound , vis-a-vis trace for example dicarboxylic acid component 100mole %.

【0029】

Ratio of diethylene glycol (DEG) unit in this kind of polyethylene terephthalate , in polyethylene terephthalate , isusually 0.5 - 2.0 weight %, preferably 0.8~1.6weight %.

When content of DEG unit is 0.5 weight % or more , there is a tendency where the transparency of bottle shaft after forming becomes satisfactory.

In addition, when they are 2.0 weight % or less , heat resistance , crystallization promotion effect is satisfactory.

【0030】

You can list method which adjusts by-product amount of diethylene glycol which the by-production is done from ethyleneglycol which is a main raw material diethylene glycol as polymerization starting material other than method which you use, reaction condition , additive is selectedappropriately as method which adjusts ratio of DEG unit in the polyethylene terephthalate above-mentioned range, with .

You can list basic compound , for example triethylamine or other tertiary amine , tetraethyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium salt , sodium carbonate or other alkali metal compound as additive which controls formation of DEG .

【0031】

また、DEG の生成を促進させる化合物としては、硫酸などの無機酸、安息香酸などの有機酸が挙げられる。

上記のような本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)(フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒中で 25 deg C で測定)は、通常 0.3~2.0dl/g、好ましくは 0.5~1.5dl/g、さらに好ましくは 0.7~1.2dl/g であり、融点は通常 210~265 deg C、好ましくは 220~260 deg C であり、ガラス転移温度は通常 50~120 deg C、好ましくは 60~100 deg C である。

【0032】

また、上記のポリエチレンテレフタレート中の環状三量体の含有量、即ちオキシエチレンオキシテレフタロイル単位の環状三量体の含有量は、通常 0.5 重量%以下、好ましくは 0.4 重量%以下であることが望ましい。

環状三量体の含有量が 0.5 重量%以下のポリエチレンテレフタレートを用いると、樹脂組成物を成形する際に、金型等が汚染されにくく、しかも成形体の胴部が白化しにくいので好ましい。

ポリエチレンテレフタレート中の環状三量体の含有量は、たとえば固相重合温度を高くし、さらに重合時間を長くすることにより低減することが可能である。

【0033】

また、熱水あるいは水蒸気により固相重合後のペレットに後処理を行うと、射出成形時の生産性を低下させる原因となる環状三量体の増加を抑制するために好ましい。

後処理は、通常 40~120 deg C、好ましくは 50~110 deg C で、通常 1 分~10 時間、好ましくは 5 分~5 時間の間行う。

本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートは、上記のようなジカルボン酸とジオールとから従来公知の方法により製造される。

本発明では、このようなポリエチレンテレフタレートとしては、通常ペレット状で市販されている「原料ポリエチレンテレフタレート」が用いられるが、必要に応じて、原料ポリエチレンテレフタレートとともに「リプロポリエチレンテレフタレート」(再生ポリエチレンテレフタレート)が用いられてよい。

[0031]

In addition, you can list sulfuric acid or other inorganic acid , benzoic acid or other organic acid as compound which promotes theformation of DEG .

As description above as for inherent viscosity (IV) (In phenol /1,1,2,2- tetrachloroethane mixed solvent it measures with 25 deg C) of polyethylene terephthalate which is usedwith this invention , usually 0.3 - 2.0 dl/g , preferably 0.5~1.5dl/g , furthermore with preferably 0.7~1.2dl/g , asfor melting point with usually 210 - 265 deg C, preferably 220~260 deg C, as for glass transition temperature they areusually 50 - 120 deg C, preferably 60~100 deg C.

[0032]

In addition, content , of cyclic trimer in above-mentioned polyethylene terephthalate namely content of cyclic trimer of oxyethylene oxy terephthaloyl unit is usually 0.5 weight % or less , preferably 0.4weight % or less , it isdesirable .

When content of cyclic trimer uses polyethylene terephthalate of 0.5 weight % or less , when forming,mold etc to be difficult to be polluted resin composition , furthermorebecause shaft of molded article is difficult to do whitening , it isdesirable .

content of cyclic trimer in polyethylene terephthalate makes for example solid phase polymerization temperature high, it decreasesit is possible furthermore by making polymerization time long.

[0033]

In addition, when post-treatment is done in pellet after solid phase polymerization with hot water or water vapor , productivity at time of injection molding it isdesirable in order to control increase of cyclic trimer which becomes cause which decreases.

With usually 40 - 120 deg C, preferably 50~110 deg C, between usually 1 min ~10 hours , preferably 5 min ~5 hours it does the post-treatment .

polyethylene terephthalate which is used with this invention is produced as descriptionabove from dicarboxylic acid and diol by method of prior public knowledge .

With this invention , it can use "starting material polyethylene terephthalate " which usually is marketed with the pellet as this kind of polyethylene terephthalate , but with according to need , starting material polyethylene terephthalate "jp9 professional polyethylene terephthalate " (regeneration polyethylene terephthalate) may be used.

具体的に、ポリエチレンテレフタレート中には、「リプロポリエチレンテレフタレート」が 1-50 重量%の量で含有されていてもよい。

【0034】

なお、本明細書中において、「原料ポリエチレンテレフタレート」とは、ジカルボン酸と、ジオールとからペレット状で製造され、加熱溶融状態で、成形機を通過させて中空成形容器またはプリフォームなどに成形された熱履歴を有しないポリエチレンテレフタレートである。

また、「リプロポリエチレンテレフタレート」は、このような原料ポリエチレンテレフタレートを少なくとも1回加熱溶融状態で成形機を通過させたポリエチレンテレフタレートに再び熱を加えてペレタイズした熱履歴を有するポリエチレンテレフタレート(再生ポリエチレンテレフタレート)である。

このように原料ポリエチレンテレフタレートを「加熱溶融状態で成形機を通過させる」処理は、原料ポリエチレンテレフタレートからなるペレット(ペレット)を加熱溶融し、プリフォーム、中空成形容器などの所望形状に成形することによって行なわれる。

【0035】

本発明では、ポリエチレンテレフタレートはペレット状で用いられる。

ポリエチレンテレフタレートのペレットの粒径は特に限定されないが、通常 1.0~5.5mm、好ましくは 1.0~4.0mm の範囲である。

【0036】

【発明の効果】

本発明に係る改質ポリエチレンテレフタレートの製造方法は、ボトルなどの中空成形容器を効率よく製造することができるよう適切な結晶化速度を有する改質ポリエチレンテレフタレートを提供することができる。

【0037】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔測定方法〕下記実施例において各種物性は以下のようにして測定した。

【0038】

Concretely, in polyethylene terephthalate, "jp9 professional polyethylene terephthalate" may be contained at quantity of 1- 50 weight %.

【0034】

Furthermore, it is a polyethylene terephthalate which does not possess thermal history where "starting material polyethylene terephthalate "with, from dicarboxylic acid and diol it was produced with pellet in this specification , with heating and melting state , passed molding machine and formed in hollow molding vessel or preform etc.

In addition, "jp9 professional polyethylene terephthalate " this kind of starting material polyethylene terephthalate is polyethylene terephthalate (regeneration polyethylene terephthalate) which possesses thermal history which pelletize is done in polyethylene terephthalate which at least passes molding machine with one time heating and melting state including heat again.

This way starting material polyethylene terephthalate "molding machine is passed with heating and melting state " it treats **pellet (pellet) which consists of the starting material polyethylene terephthalate heating and melting , it is done in preform , hollow molding vessel or other desired shape it forms by .

【0035】

With this invention , as for polyethylene terephthalate it is used with pellet .

particle diameter of pellet of polyethylene terephthalate especially is not limited. Usually 1.0 - 5.5 It is a range of mm , preferably 1.0~4.0mm .

【0036】

【Effects of the Invention】

As for manufacturing method of improvement polyethylene terephthalate which relates to this invention ,improvement polyethylene terephthalate which possesses appropriate kind of crystallization rate which can produce bottle or other hollow molding vessel efficiently can be offered.

【0037】

【Working Example(s)】

this invention furthermore is explained concretely below, on basis of Working Example , but this invention is not something which is limited in these Working Example .

In {measurement method } below-mentioned Working Example various property measured like below.

【0038】

固有粘度(IV)

フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒(50/50重量比)を用いて0.5g/dlの試料溶液を調整し、25 deg Cで測定した融溶粘度から固有粘度(IV)を算出した。

[0039]**成形品サンプルの作成方法**

ポリエチレンテレフタレートのペレットを用いて、シリンダー温度275 deg C、金型温度10 deg Cで射出成形を行い、ポリエチレンテレフタレートボトルのプリフォームを成形した。

このプリフォームの口部(飲み口の部分)から10mgのサンプルを切り出して測定用サンプルとした。

[0040]**半結晶化時間(t_{1/2})**

示差走査型熱量計(Perkin Elmer社製DSC-7)を用いて30 deg Cから320 deg C/分で180 deg Cに昇温し、180 deg Cで等温結晶化を行った。

等温結晶化開始から、発熱ピークの面積が発熱ピーク全体の半分になるまでの時間を半結晶化時間(t_{1/2})とした。

昇温結晶化温度(T_{cc})

示差走査型熱量計(Perkin Elmer社製DSC-7)を用いて30 deg Cから10 deg C/分で昇温し、その際に発生する発熱ピークのピーク温度を昇温結晶化温度(T_{cc})とした。

[0041]**【実施例 1】**

固有粘度が0.76dl/gのポリエチレンテレフタレートのペレットを原料として用いた。

このペレットを、内径43mm、全長10mの移送配管の末端に図4の左側のような衝突面を有する装置を設けた設備で、空気流速20m/秒、ペレットと空気の重量比が2.5となる条件で空気輸送した。

空気輸送を行ったペレットを用いて射出成形を行い測定用サンプルを得た。

このサンプルの180 deg Cにおける半結晶化時間t_{1/2}は66秒であった。

inherent viscosity (IV)

sample solution of 0.5 g/dl was adjusted making use of phenol /1,1,2,2- tetrachloroethane mixed solvent (50/50 weight ratio), the inherent viscosity (IV) was calculated from melt viscosity which was measured with 25 deg C.

[0039]**forming method of molded article sample**

Making use of pellet of polyethylene terephthalate , it did injection molding with cylinder temperature 275 deg C, mold temperature 10 deg C,preform of polyethylene terephthalate bottle formed.

Cutting sample of 10 mg from opening (portion of drinking mouth) of this preform , it made measurement sample .

[0040]**half crystallization time (t_{1/2})**

From 30 deg C with 320 deg C per minute temperature rise it did in 180 deg C making use of differential scanning calorimeter (Perkin Elmers supplied DSC-7), did isothermal crystallization with 180 deg C.

Until from isothermal crystallization start , surface area of exotherm peak becomes half of the exotherm peak entirety , time was done half crystallization time (t_{1/2}) with.

crystallization temperature on heating (T_{cc})

From 30 deg C temperature rise it did with 10 deg C per minute making use of differential scanning calorimeter (Perkin Elmers supplied DSC-7), crystallization temperature on heating (T_{cc}) with it did peak temperature of exotherm peak which occurs at that occasion.

[0041]**[Working Example 1]**

inherent viscosity used pellet of polyethylene terephthalate of 0.76 dl/g as starting material .

This pellet , with facility which provides device which possesses impacted surface like left side of Figure 4 in end of transport pipe of the internal diameter 43mm , total length 10m, pneumatic transport was done with condition where air stream fast 20 become m/sec , pellet and weight ratio of air with 2.5.

injection molding was done and making use of pellet which did pneumatic transport the measurement sample was acquired.

half crystallization time t_{1/2} in 180 deg C of this sample was 66 second .

【0042】

【実施例 2】

ペレットと空気の重量比を 5.0 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして空気輸送を行った。

成形品の 180 deg C における半結晶化時間 $t_{1/2}$ は 70 秒であった。

【0043】

【実施例 3】

空気流速を 12m/s としたこと以外は、実施例 1 と同様にして空気輸送を行った。

成形品の 180 deg C における半結晶化時間 $t_{1/2}$ は 71 秒であった。

[0042]

[Working Example 2]

Other than thing which designates weight ratio of pellet and the air as 5.0, pneumatic transport was done to similar to Working Example 1.

half crystallization time $t_{1/2}$ in 180 deg C of molded article was 70 second .

[0043]

[Working Example 3]

Other than thing which designates air stream speed as 12 m/s , the pneumatic transport was done to similar to Working Example 1.

half crystallization time $t_{1/2}$ in 180 deg C of molded article was 71 second .

選択図】

selected drawing *

なし

none

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

図 1~5 は本発明の製造装置の 1 例である。

Figure 1 ~5 is 1 example of production equipment of this invention .

【図1】

[Figure 1]

【図2】

[Figure 2]

【図3】

[Figure 3]

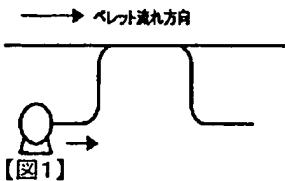
【図4】

[Figure 4]

【図5】

[Figure 5]

Drawings

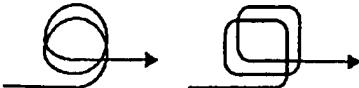


【図1】

[Figure 1]

【図2】

[Figure 2]

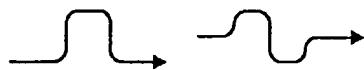


【図3】

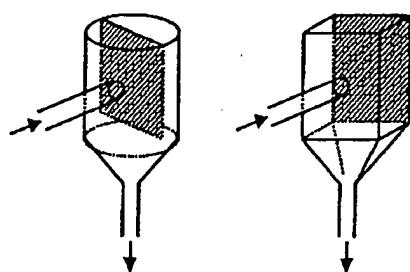
[Figure 3]

JP2003342358A

2003-12-3

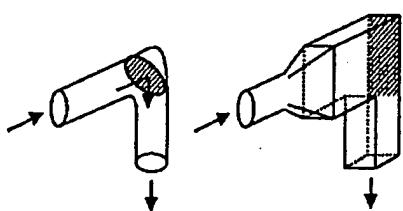


【図4】



[Figure 4]

【図5】



[Figure 5]